

HIGHLY WATER-ABSORBING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP6136071

Publication date: 1994-05-17

Inventor: YAMAMOTO TORU; YOSHIDA SHIGEO

Applicant: NAKATO KENKYUSHO KK

Classification:

- International: C08F283/12; C08F292/00; C09D151/00; C09D151/08;
C08F283/00; C08F292/00; C09D151/00; C09D151/08;
(IPC1-7): C08F292/00; C08F283/12; C09D151/08

- european:

Application number: JP19930074300 19930331

Priority number(s): JP19930074300 19930331; JP19920216214 19920813;
JP19920243655 19920911

Report a data error here

Abstract of JP6136071

PURPOSE: To provide a highly water-absorbing material high in water-absorbing rate.

CONSTITUTION: The highly water-absorbing material made from (A) at least one kind of alkoxide selected from inorganic alkoxides and metal alkoxides (pref. an alkoxysilane), (B) at least one kind of (poly)acrylic acid selected from acrylic acid compounds and polyacrylic acid compounds, and (C) an basic compound (pref. N,N-dimethylbenzylamine). This material is usable as powder or by coating on a base material.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136071

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 292/00	MCQ	7142-4J		
283/12	MQV	7142-4J		
C 0 9 D 151/08	PGX	7142-4J		

審査請求 未請求 請求項の数22(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-74300	(71)出願人	000150246 株式会社中戸研究所 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地
(22)出願日	平成 5 年(1993) 3 月31日	(72)発明者	山本 亨 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株 式会社中戸研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-216214	(72)発明者	吉田 重夫 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株 式会社中戸研究所内
(32)優先日	平 4 (1992) 8 月13日	(74)代理人	弁理士 山本 秀策
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平4-243655		
(32)優先日	平 4 (1992) 9 月11日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 高吸水性材料およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】高吸水性を有し、かつ吸水速度の高い高吸水性材料、およびそれを製造する方法を提供すること。

【構成】無機アルコキシドおよび金属アルコキシドでなる群から選択される少なくとも一種のアルコキシド類、アクリル酸類およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の(ポリ)アクリル酸類、および塩基性化合物から形成される、高吸水性材料。アルコキシド類としてはアルコキシシランが、塩基性物質としては、N、N-ジメチルベンジルアミンが好適に用いられる。この材料は粉末として、あるいは、基材にコートして用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機アルコキシドおよび金属アルコキシドでなる群から選択される少なくとも一種のアルコキシド類、アクリル酸類およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の（ポリ）アクリル酸類、および塩基性化合物から、グラフト重合を含む反応により形成される、高吸水性材料。

【請求項2】前記アルコキシド類が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{O-is-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O-is-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{V}(\text{O-is-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Be}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ および $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ でなる群から選択される少なくとも一種である、請求項1に記載の高吸水性材料。

【請求項3】前記塩基性化合物が、（ポリ）アクリル酸類の中和剤、アルコキシド類の重縮合反応の触媒、（ポリ）アクリル酸類の重合反応および（ポリ）アクリル酸類の自己グラフト反応の触媒、および該重縮合したアルコキシド類への（ポリ）アクリル酸類のグラフト重合触媒としての機能のうち少なくとも一種の機能を有する、請求項1に記載の高吸水性材料。

【請求項4】前記塩基性化合物が、有機アミンおよび有機アミドでなる群から選択される少なくとも一種であり、主として前記重縮合反応の触媒およびグラフト重合触媒として作用する、請求項3に記載の高吸水性材料。

【請求項5】前記塩基性化合物が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、有機アミンおよび有機アミドでなる群から選択される少なくとも一種であり、主として前記中和剤、重合反応の触媒、重縮合反応の触媒、およびグラフト重合触媒として作用する、請求項3に記載の高吸水性材料。

【請求項6】前記有機アミンが、芳香族または脂肪族の第一アミン、第二アミンまたは第三アミン；環状アミン；および、含窒素複素環芳香族化合物でなる群から選択される少なくとも一種である、請求項4または5に記載の高吸水性材料。

【請求項7】前記有機アミドが、N、N-メチレンビスアクリルアミドである、請求項4または5に記載の高吸水性材料。

【請求項8】前記有機アミンが、N、N-ジメチルベンジルアミンである、請求項4または5に記載の高吸水性材料。

【請求項9】高吸水性材料の製造方法であって、無機アルコキシドおよび金属アルコキシドでなる群から選択される少なくとも一種のアルコキシド類、アクリル酸類およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の（ポリ）アクリル酸類、および塩基性化合物を含む水溶液中で反応させることにより、該アルコキシド類

と（ポリ）アクリル酸類とからポリマーを形成させ、ゲル化する工程；および得られたゲルを粉砕してパウダー状の高吸水性材料を得る工程、を包含する、方法。

【請求項10】高吸水性材料の製造方法であって、無機アルコキシドおよび金属アルコキシドでなる群から選択される少なくとも一種のアルコキシド類、アクリル酸類およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の（ポリ）アクリル酸類、塩基性化合物、および含水溶媒を含有する組成物を、基材表面に付与する工程；および該組成物を付与した基材を高周波処理、または熱処理することにより、該基材表面に高吸水性を有する被膜を形成する工程、を包含する、シート状の高吸水性材料の製造方法。

【請求項11】前記アルコキシド類が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{O-is-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O-is-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{V}(\text{O-is-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Be}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ および $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ でなる群から選択される少なくとも一種である、請求項9または10に記載の方法。

【請求項12】前記塩基性化合物が、（ポリ）アクリル酸類の中和剤、アルコキシド類の重縮合反応の触媒、（ポリ）アクリル酸類の重合反応の触媒および該重縮合したアルコキシド類への（ポリ）アクリル酸類のグラフト反応触媒として作用する、請求項9または10に記載の方法。

【請求項13】前記塩基性化合物が、有機アミンおよび有機アミドでなる群から選択される少なくとも一種であり、主として前記重縮合反応の触媒およびグラフト重合触媒として作用する、請求項9または10に記載の方法。

【請求項14】前記塩基性化合物が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、有機アミン、および有機アミドでなる群から選択される少なくとも一種であり、主として前記中和剤、重合反応の触媒、重縮合反応の触媒、およびグラフト重合触媒として作用する、請求項9または10に記載の方法。

【請求項15】前記有機アミンが、芳香族または脂肪族の第一アミン、第二アミン、または第三アミン；環状アミン；および、含窒素複素環芳香族化合物でなる群から選択される少なくとも一種である、請求項13または14に記載の方法。

【請求項16】前記有機アミドが、N、N-メチレンビスアクリルアミドである、請求項13または14に記載の方法。

【請求項17】前記有機アミンが、N、N-ジメチルベンジルアミンである、請求項13または14に記載の方法。

【請求項18】前記溶媒が、アルコキシド類1モルに対して、水2～10モルを含有する低級アルコールである、請求項9または10に記載の方法。

【請求項19】有機アミンおよび有機アミドでなる群から選択される化合物でなるグラフト重合触媒であって、アクリル酸類およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の（ポリ）アクリル酸類を自己グラフト重合させる機能、および該（ポリ）アクリル酸類をアルコキシド類の重縮合物へグラフト重合させる機能を有する、グラフト重合触媒。

【請求項20】前記有機アミンが、芳香族または脂肪族の第一アミン、第二アミンまたは第三アミン；環状アミン；および、含窒素複素環芳香族化合物でなる群から選択される少なくとも一種である、請求項19に記載のグラフト重合触媒。

【請求項21】前記有機アミドが、N、N-メチレンビスアクリルアミドである、請求項19に記載のグラフト重合触媒。

【請求項22】前記有機アミンが、N、N-ジメチルベンジルアミンである、請求項19に記載のグラフト重合触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透光性フィルム、印刷用紙、衛生用品（女性用生理用品、紙おむつなど）などにおいて好適に用いられる高吸水性材料およびそれを製造する方法に関する。本発明はさらに、上記高吸水性材料の調製に用いられ得るグラフト重合触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】高吸水性ポリマーは、一般に、高分子電解質などの水溶性ポリマーを種々の方法で不溶化した構造を有している。不溶化の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる：

1. グラフト重合によるポリマーの三次元化（セリウム触媒使用）
2. 架橋重合によるポリマーの網目状化（セリウム触媒使用）
3. 水溶性ポリマーの三次元化（セリウム触媒使用）
4. ポリマーへの結晶構造の導入（セリウム触媒使用）
5. 放射線または電子線照射によるポリマーの架橋による網目状化。

【0003】具体的には、高吸水性ポリマーは、デンプンとアクリル酸とを結合させる方法、PVAとアクリロニトリルとを結合させる方法（いずれも上記グラフト重合に分類される）などにより調製される。

【0004】このようにして得られた高吸水性ポリマーは、無定形粉末状にして用いられることが一般的であるが、繊維状またはフィルム状などにして用いられることもある。上記無定形粉末状の吸水性ポリマーは、適切な

バインダーを用いて繊維や不織布に接着され、女性用生理用品、紙おむつなどに適用されている。

【0005】最近、透明フィルム基材表面上に上記吸水性ポリマーをコーティングし、これを透光性フィルムに利用することが行われる。特に最近開発された透光性フィルムのカラー複写において、このようなフィルムが利用されている。このような透光性フィルムは、容易に調製され得、かつ印刷を行う際には、短時間で水性カラーインクがフィルムに吸収され、その表面が印刷時にほぼ乾燥状態のままであり、かつ印刷後のフィルムの透光性が良いことが必要である。従来の吸収性ポリマーを用いてこのような透光性フィルムを調製する際には、該ポリマーの溶液を透明フィルム基材表面にコーティングしていたが、得られるフィルムは透明性が不充分であった。ポリマーの吸水性が不充分なため、ポリマーを含む溶液を数層に何度も塗工しなければならないという不便もある。従来の吸水性ポリマーを用いる場合には、無機物粒子を高吸収性ポリマーに混和して分散させ、水性の印刷インクを高吸水性ポリマー中に拡散しやすくしている。

【0006】上記女性用生理用品、紙おむつなどのトイレット分野；印刷およびカラー複写分野；農業分野（保水性の土など）；医薬分野；土木分野（水止めなど）などに応用され得る高吸水性材料の開発が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の欠点を解決するものであり、その目的とするところは、吸水性が高く、かつ吸水速度の高い高吸水性材料を提供することにある。本発明の他の目的は、上記高吸水性材料の製造方法、特にパウダー状の高吸水性材料あるいはフィルム基材表面に付与される高吸水性材料の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記高吸水性材料などを製造するのに好適なグラフト重合触媒を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の高吸水性材料は、無機アルコキシドおよび金属アルコキシドでなる群から選択される少なくとも一種のアルコキシド類、アクリル酸類およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の（ポリ）アクリル酸類、および塩基性化合物から、グラフト重合を含む反応により形成される。

【0009】本発明の高吸水性材料の製造方法は、無機アルコキシドおよび金属アルコキシドでなる群から選択される少なくとも一種のアルコキシド類、アクリル酸類

およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の(ポリ)アクリル酸類、および塩基性化合物を、含水溶媒中で反応させることにより、上記アルコキシド類と(ポリ)アクリル酸類とからポリマーを形成させ、ゲル化する工程；および得られたゲルを粉碎してパウダー状の高吸水性材料を得る工程、を包含する。

【0010】本発明のシート状の高吸水性材料の製造方法は、無機アルコキシドおよび金属アルコキシドでなる群から選択される少なくとも一種のアルコキシド類、アクリル酸類およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の(ポリ)アクリル酸類、塩基性化合物および含水溶媒を含有する組成物を、基材表面に付与する工程；および該組成物を付与した基材を高周波処理、または熱処理することにより、該基材表面に高吸水性を有する被膜を形成する工程、を包含する。本発明のグラフト重合触媒は、有機アミンおよび有機アミドでなる群から選択される化合物であり、アクリル酸類およびポリアクリル酸類でなる群から選択される少なくとも一種の(ポリ)アクリル酸類を自己グラフト重合させる機能、および該(ポリ)アクリル酸類をアルコキシド類の重縮合物へグラフト重合させる機能を有する。

【0011】以下に本発明について詳しく説明する。

【0012】本明細書において「無機アルコキシド」とは、金属以外の無機アルコキシドを指している。

【0013】本発明に用いられる無機または金属アルコキシド(アルコキシド類)は、一般に $M(OR)_m$ で示される。ここでMは無機物質原子または金属原子である。Mの例としては、Li、Na、Cu、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Y、Si、Ge、Pb、P、Sb、Ta、W、La、Nd、Tiなどが挙げられる。Rは低級アルキル基(炭素数が1~4)、そして、mはMの原子価である。このような化合物としては、例えば、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Al(O-is-C_3H_7)_3$ 、 $Ti(O-is-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(O-t-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ca(OC_2H_5)_2$ 、 $Fe(OC_2H_5)_3$ 、 $V(O-is-C_3H_7)_4$ 、 $Sn(O-t-C_4H_9)_4$ 、 $Li(OC_2H_5)$ 、 $Be(OC_2H_5)_2$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $P(OC_2H_5)_3$ 、 $P(OCH_3)_3$ 、 $Mg(OCH_3)_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ などがある。

【0014】本発明で用いられるアクリル酸類およびポリアクリル酸類〔(ポリ)アクリル酸類〕としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、これらの塩類(アクリル酸カリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなど)などが挙げられ、好ましくは、アクリル酸、およびポリアクリル酸が用いられる。(ポリ)アクリル酸類と同様の用途でアクリロニトリルを用いることもできる。(ポリ)アクリル酸類は、上記アルコキシド類100重量部に対し、100~1100重量部の割合で用いられる。

【0015】本発明の高吸水性材料は、上記(ポリ)アクリル酸類とアルコキシド類とから、アルコキシド類の加水分解・重縮合および(ポリ)アクリル酸類のグラフト重合を包含する反応により得られる。この反応には、塩基性化合物が用いられ、この塩基性化合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物(例えば、KOH、NaOHなど)、アンモニア、有機アミンおよび有機アミドからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

【0016】上記有機アミンとしては、芳香族または脂肪族の第一アミン、第二アミンまたは第三アミン；環状アミン；および含窒素複素環芳香族化合物からなる群より選択される少なくとも一種が好適に用いられる。このような化合物としては、N、N-ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-アミルアミン、n-ヘキシルアミン、ラウリルアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アリルアミン、アニリン、トリベンジルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリプロパルギルアミンN、N、N-トリメチルエチレンジアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリンなどが挙げられる。なかでも、有機溶媒に可溶で、水に実質的に不溶な第三アミンが各種触媒反応(後述)に好適に用いられる。特にN、N-ジメチルベンジルアミンが好適である。

【0017】上記有機アミドとしては、N、N-メチレンビスアクリルアミドが好適に用いられる。

【0018】これらの塩基性化合物は、元来ゾル-ゲル法において各種アルコキシドの加水分解物を重縮合するための反応触媒として働くが、一方、(ポリ)アクリル酸類の有するカルボン酸をほぼ中和するための中和剤として働く。さらに、(ポリ)アクリル酸類同士の重合反応および自己グラフト反応の触媒となり、かつ、重縮合したアルコキシド類に(ポリ)アクリル酸類をグラフト反応により結合させる触媒として働く。

【0019】上記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物は主として中和剤として用いられ得、その場合、該水酸化物は、上記(ポリ)アクリル酸類100モル%に対して70~80モル%の割合で用いられる。

(ポリ)アクリル酸類として、その一部もしくは全部が塩である化合物を使用する場合には、このような中和剤は必要とされない。

【0020】上記有機アミンまたは有機アミドは主として、アルコキシド類の加水分解物を重縮合するための触媒、および(ポリ)アクリル酸類のグラフト重合触媒と

して用いられ得る。これらアミンまたはアミドは、反応系においては、上記のように加水分解されたアルコキシド類を重縮合させる触媒となり、(ポリ)アクリル酸類同士の自己重合およびグラフト反応の触媒となり、かつ、上記重縮合したアルコキシド類の3次元網目構造に(ポリ)アクリル酸類をグラフト反応により結合させる触媒として働く。このように、反応触媒として加えられる塩基性化合物は、上記(ポリ)アクリル酸類100重量部に対して0.1~70重量部の割合で用いられる。

【0021】上記有機アミンまたは有機アミドは、(ポリ)アクリル酸類を自己グラフト重合させるグラフト触媒、および(ポリ)アクリル酸類をアルコキシド類の重縮合物へグラフト重合させるグラフト触媒として、上記高吸水性材料の調製以外の目的にも利用され得る。

【0022】本発明で用いられる溶媒としては、水(加水分解に用いられる)、および水と混合し得る有機溶媒または水に一部溶解し得る有機溶媒の混合溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、ホルムアミドが挙げられる。好ましくは、アルコール類が用いられる。水の量は、上記アルコキシド類1モルに対して2~10モル、好ましくは、約6モルである。

【0023】本発明においては、通常、上記アルコキシド類の加水分解を促進させるため、酸触媒が使用される。酸触媒としては、無機もしくは有機の酸が用いられる。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などが、有機酸としては、酒石酸、フタル酸、マレイン酸、ドデシルコハク酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルナジック酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ジクロロコハク酸、クロレンジック酸などが挙げられる。酸触媒は、上記アルコキシド類1モルに対して、0.001~0.03モル、好ましくは0.003モルの割合で使用される。

【0024】本発明の高吸水性材料は、例えば、次の方法により調製され得る。

【0025】まず、(ポリ)アクリル酸類に上記塩基性化合物を加える。必要に応じてアルコール、水などの適当な溶媒が用いられる。これにより、(ポリ)アクリル酸のカルボン酸の一部が塩基性化合物により中和され、かつ重合反応(自己橋掛け反応)が進行する。カルボン酸の中和量は約70%~100%が適当である。重合反応により、アクリル酸、メタクリル酸などの単量体は重合し、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸などのポリマーもしくはオリゴマーも重合して、さらに、大きな分子量を有する分子となる。上記混合物をA液とする。

【0026】これとは別に上記アルコキシド類、含水溶媒および必要に応じて上記酸触媒を混合する。これをB液とする。

【0027】次に、上記A液とB液とを混合する。A液

100重量部に対して、B液5~50重量部、好ましくは約10重量部が適当である。この溶液を約1時間混合攪拌することにより、ゾルゲル法による加水分解および重縮合反応を進行させる。この反応と同時に(ポリ)アクリル酸類の自己重合反応、およびグラフト反応が進行する。上記A液および/またはB液に、あるいはこれらを混合するときに、必要に応じて他のポリマー、充填剤などが添加され得る。

【0028】本発明の高吸水性材料をパウダーとして得る場合には、上記反応液の触媒量、溶媒量、反応時間などを適宜調整して反応液をゲル化させる。このゲルを粉碎して、それを100℃~150℃の温度範囲で熱処理することにより乾燥させるか、または高周波処理を行うことにより、パウダー状の高吸水性材料が得られる。フィルム(シート)状の高吸水性材料を得るには、まず、適当な基材、例えば、プラスチックフィルム、金属などを準備する。この基材表面に、上記A液とB液との混合物(必要に応じて他のポリマー、充填剤を含有する)を塗布する。次にこの基材を100℃~150℃の温度範囲で熱処理することにより乾燥させるか、または高周波処理を行うことにより、表面に高吸水性材料の被膜が形成される。基材として、透明プラスチックフィルムを使用すると、透光性フィルムに適した吸水性フィルムが得られる。基材として、紙、織布または不織布を用い、これに上記混合物を噴霧または浸潤させて、乾燥させ、この紙または不織布の内部に高吸水性粒子を形成させると、高吸水性の紙または不織布を得ることもできる。

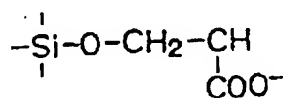
【0029】

【作用】本発明の高吸水性材料は、上記のように、アルコキシド類およびポリアクリル酸類から、塩基性化合物を用いて調製される。上記のように、まずアルコキシド類は加水分解し、次いで塩基性化合物が触媒となって重縮合反応を起こす。塩基性化合物(触媒)は加水分解されたアルコキシドの水酸基のプロトンを奪取することにより重縮合を開始させる。ポリアクリル酸類は塩基性化合物により、そのカルボン酸の一部あるいは全部(約70%~100%)が中和される。中和された(ポリ)アクリル酸類は、塩基性化合物の触媒作用により、自己重合反応が進行する、この自己重合反応は、(ポリ)アクリル酸類が有するカルボキシル基の電子吸引性に基因すると考えられる。カルボン酸が部分的に中和されていることにより、重合反応が促進される。アクリル酸などの単量体およびポリアクリル酸などのオリゴマーまたはポリマーは、さらに、塩基性化合物の触媒反応により、上記重縮合したアルコキシド類(三次元網目構造を有する多孔性の疎水性ポリマーを形成している)にグラフト重合する。グラフト重合反応は、(ポリ)アクリル酸の-COOHが電子を吸引する結果、(ポリ)アクリル酸のビニル基の部分が活性化され、この部分と、加水分解されたアルコキシド類のOH部分とが反応することにより

達成される。例えば、アクリル酸と加水分解して生じた $-\text{Si}-\text{OH}$ とが反応して、次の部分構造を有するポリマーが形成される。

【0030】

【化1】



【0031】その結果、アルコキシド類から形成される無機質（疎水性）の三次元網目状構造のポリマーに、予め自己架橋したものを含む吸水性の有機物〔（ポリ）アクリル酸類から形成される自己重合ポリマー〕がグラフト化することにより、疎水性の三次元網目状構造ポリマーに高吸水性を付与することができる。

【0032】このようにして得られる本発明の吸水性材料は、高い吸水性を有するため、例えば、粉末として、紙おむつ、保水性の土、水を吸わせて固化させる土木用の水止め材料などとして多方面により利用され得る、さらに、上記のようにこの材料は疎水性の部分と高吸水性の部分とを併せもつため、水が付与されたときの吸水速*

ポリアクリル酸水溶液（25%水溶液）	100g
ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（40%水溶液）	20g
N, N-ジメチルベンジルアミン	18g
界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム2%水溶液）	1g。

【0036】（実施例2）次に示すような割合でポリアクリル酸水溶液に、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液を加えることにより、約70%モルが中和されたポリアクリル酸を含む溶液を得た。得られた溶液にN, N-メチレンビスアクリルアミドおよびN, N-ジメチルベンジルアミンを加えて攪拌した（これをA液とする）。これとは別に次に示すB液の各成分を混合し、加水分解・重縮合反応が進行したエチルシリケート液（これをB液と※

〔A液〕

ポリアクリル酸水溶液（25%水溶液）	100g
ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（40%水溶液）	20g
N, N-メチレンビスアクリルアミド	0.15g
N, N-ジメチルベンジルアミン	18g
ラウリルスルホン酸ナトリウム（2%水溶液）	1g

〔B液〕

エチルシリケート（ SiO_2 : 28%相当）	6.9g
H_2O （6モル）	7.0g
HCl （0.003モル）	0.1g
エチルアルコール	30g。

【0038】（実施例3）次に示すような割合でポリアクリル酸水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより約75%モルが中和されたポリアクリル酸を含む溶液を得た。得られた溶液にN, N-メチレンビスアクリルアミドを添加し、次に、N, N-ジメチルベンジルアミンを加え攪拌すると、発熱して粘度が増大し、自

*度が高い。そのため、例えばジェットプリンタ用フィルム、紙などに用いると、プリンタによりドット状に印刷インキが付与された場合に、速やかにインキが吸収され、にじみのない鮮明な画質が得られる。上記のように保水量が大きいため、この材料を含む溶液を基材フィルムに一度塗工するだけで、充分な量の材料が基材フィルム表面に付与される。そのため、従来のように何度も塗工するという複雑な工程を必要としない。

【0033】

【実施例】以下に本発明を実施例につき説明する。

【0034】（実施例1）次に示すような割合でポリアクリル酸水溶液に、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液を加えることにより、約70%モルが中和されたポリアクリル酸を含む溶液を得た。得られた溶液にN, N-ジメチルベンジルアミンを滴加しつつ攪拌すると、発熱して粘度が増大し、自己架橋反応が進行した。架橋重合反応の進行に伴い界面活性剤を添加すると、含水ゲル状の重合体が形成された。これを細粒化し、次いで熱乾燥した。得られた粉末1g当り300gの吸水量が認められた。

【0035】

※する）を得、これをA液に添加した。この混合液を攪拌し、架橋重合およびグラフト重合反応を進行させた。この混合溶液に、界面活性剤を加え、形成された含水ゲル状重合体を細粒化し、これを加熱乾燥した。得られた粉末1g当り500gの吸水量が認められた。さらに塩水（0.9%NaCl）については、30gの吸水量を認めた。

【0037】

己架橋重合反応が進行した。これに界面活性剤を添加し、形成された含水ゲル状の重合体を細粒化し、これを加熱乾燥した。得られた粉末1g当り800gの吸水量が認められた。塩水（0.9%NaCl）については50gの吸水量を認めた。

【0039】

11

12

ポリアクリル酸水溶液	100 g
水酸化ナトリウム水溶液 (20.5%水溶液)	50 g
N, N-メチレンビスアクリルアミド	0.15 g
N, N-ジメチルベンジルアミン	20 g
ラウリル硫酸スルホン酸ナトリウム	1 g。

【0040】(実施例4) 本実施例においては、本発明の高吸水性材料がコートされたガラス板を調製した。以下に示すA液およびB液を87.7:12.3の重量比で混合し、pHを6に調整して約1時間攪拌し、加水分*

* 解、重縮合およびグラフト化を行い、高吸水性ハイブリッドポリマーを含む溶液を得た。

【0041】

[A液]	
ポリアクリル酸溶液 (25%水溶液)	46.51重量%
N, N-ジメチルベンジルアミン	6.98重量%
エタノール	46.51重量%
合計	100.00重量%
[B液]	
エチルシリケート	65.53重量%
2N HCl	0.49重量%
H ₂ O	33.98重量%
合計	100.00重量%

このようにして得られた高吸水性ハイブリッドポリマー溶液を透明ガラス板に塗布し、乾燥機を用いて120℃にて約1分間乾燥し、ガラス板表面に透明な高吸水性ハイブリッドポリマーの被膜を形成した。

【0042】このフィルムをジェットカラープリンターで印刷処理したところ、鮮明な画像の透明性プリントガラス板が得られた。この透明性プリントガラス板を顕微鏡で観察したところ、ジェットプリントのドットは均一であり、その光透過性が充分であった。このことは印刷※

20※インキが高速度で吸収され、その結果、にじみのない鮮明な画像が得られたことを示している。

【0043】(実施例5) 以下に示すA液およびB液を77.32:22.68の重量比で混合し、pHを6に調整して約1時間攪拌し、加水分解、重縮合およびグラフト化を行い、高吸水性ハイブリッドポリマーを含む溶液を得た。

【0044】

[A液]	
ポリアクリル酸溶液 (25%水溶液)	66.67重量%
ポリアクリル酸ナトリウム	9.33重量%
N, N-ジメチルベンジルアミン	12.00重量%
メタノール	12.00重量%
合計	100.00重量%
[B液]	
エチルシリケート	20.95重量%
2N HCl	0.15重量%
H ₂ O	10.71重量%
メタノール	68.19重量%
合計	100.00重量%

このようにして得られた高吸水性ハイブリッドポリマー溶液を透明ガラス板に塗布し、乾燥機を用いて120℃にて約1分間乾燥し、ガラス板表面に透明な高吸水性ハイブリッドポリマーの被膜を形成した。

【0045】このフィルムをジェットカラープリンターで印刷処理したところ、鮮明な画像の透明性プリントガラス板が得られた。この透明性プリントガラス板を顕微鏡で観察したところ、ジェットプリントのドットは均一であり、その光透過性が充分であった。このことは印刷

明な画像が得られたことを示している。

【0046】(実施例6) 実施例4において用いられた高吸水性ハイブリッドポリマー溶液を不織布に噴霧した後、ロールにかけて浸潤させ、乾燥機を用いて120℃にて1分間処理した後、高周波で2分間処理することにより、高吸水性ハイブリッドポリマー含浸不織布を形成した。この不織布の吸水量を評量したところ、上記高吸水性ハイブリッドポリマー1gあたり、吸水量は30〜35gであった。

50 【0047】(実施例7) A液とB液との混合比を9

2:8に変えたこと以外は、実施例6と同様にして高吸水性ハイブリッドポリマー含浸不織布を調製した。この不織布の吸水量を評量したところ、該高吸水性ハイブリッドポリマー1gあたり、吸水量は78gであった。

【0048】(実施例8)実施例4の高吸水性ハイブリッドポリマー溶液100重量部にアクリル酸モノマー1重量部を加え、それにN,N-ジメチルベンジルアミン約1gをpH7になるまで加えて攪拌し、ゲル化した後、得られたゲルを粉碎し、乾燥して、高吸水性ハイブリッドポリマーのパウダーを得た。このパウダーについて吸水スピードおよび吸水量を調べたところ、実施例2~4に匹敵するデータが得られた。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、このように、高吸水性を有しかつ吸収速度の大きい、吸水性材料が得られる。この材料を、例えば、フィルム、プラスチック板、金属、ガラスなどにコーティングすることにより、OHP

用フィルムなどの透光性フィルム、透明性プリントプラスチック、透明性プリントガラス板、高吸水性印刷用紙、エレクトロニック素子、アルカリ電池陰極などが容易に調製される。

【0050】さらに、紙または不織布に、本発明の高吸水性材料をゾル状態で噴霧または浸潤させることにより、余分なバインダーを使用することなく、高吸水性の紙または不織布が得られる。このような高吸水性の紙または不織布は、その高吸水性および高吸湿性のために、衛生分野(女性用生理用品、紙おむつなど)、および食品流通分野において用いられる。該高吸水性の紙または不織布はまた、その水分放出機能を利用し、鮮度保持、脱水などの用途において、土木建築分野における水のシールド剤、シーリング剤などに用いられ、その他、保冷剤、化粧品、芳香剤、電子・電気分野などにも広く応用される。